



⑪ Numéro de publication : **0 459 897 A1**

⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑲ Numéro de dépôt : 91401394.1

⑤ Int. Cl.⁵ : **C03C 13/06, C03C 3/087,
C03C 3/097**

⑳ Date de dépôt : 30.05.91

③① Priorité : 01.06.90 FR 9006841

④③ Date de publication de la demande :
04.12.91 Bulletin 91/49

④④ Etats contractants désignés :
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑦① Demandeur : **ISOVER SAINT-GOBAIN**
Les Miroirs 18, avenue d'Alsace
F-92400 Courbevoie (FR)

⑦② Inventeur : Thelohan, Sylvie
5, rue Georges Saché
F-75014 Paris (FR)
Inventeur : De Meringo, Alain
9, rue Perdonnet
F-75010 Paris (FR)

Inventeur : Furtak, Hans
Im Oberkämmerer 35
W-Speyer am Rhein (DE)
Inventeur : Holstein, Wolfgang
Herderstrasse 2
W-6313 Homburg (DE)

⑦④ Mandataire : Breton, Jean-Claude et al
SAINT-GOBAIN RECHERCHE 39, quai Lucien
Lefranc
F-93300 Aubervilliers Cedex (FR)

⑤④ Fibres minérales susceptibles de se décomposer en milieu physiologique.

⑤⑦ La présente invention concerne des compositions de fibres minérales susceptibles de se dégrader au contact d'un milieu physiologique.
Des compositions avantageuses comprennent les constituants suivants, selon des proportions pondérales définies ci-après :

| | | |
|--------------------------------|----|--|
| SiO ₂ | 37 | à 58 % |
| Al ₂ O ₃ | 4 | à 14 % |
| CaO | 7 | à 40 % |
| MgO | 4 | à 16 % |
| P ₂ O ₅ | 1 | à 10 % |
| Fe ₂ O ₃ | 0 | à 15 % (fer total exprimé sous cette forme) |

la somme CaO + MgO + Fe₂O₃ demeurant supérieure à 25 %, ainsi que les oxydes Na₂O et K₂O, dont la somme des pourcentages reste inférieure à 7 %.

EP 0 459 897 A1

La présente invention concerne le domaine des fibres minérales ; elle vise plus précisément des fibres minérales dont la composition est telle qu'elles se dégradent dès qu'elles sont en contact d'un milieu physiologique.

L'isolation thermique et acoustique des bâtiments est souvent réalisée à partir de produits constitués pour l'essentiel de laine minérale, telle que la laine de roche. La configuration particulière de ces lieux à isoler conduit souvent les personnes chargées de la pose de ces produits à les découper sur place. Cette opération provoque la rupture des fibres et, éventuellement, la dispersion de certaines d'entre elles dans l'atmosphère. Il s'ensuit que, parfois, une fibre peut être inhalée accidentellement.

Bien que la nocivité des fibres inhalées n'ait pas été démontrée, le besoin se fait sentir de rassurer les utilisateurs en leur proposant un produit susceptible de se dissoudre facilement dans un milieu physiologique.

Le but de la présente invention est de proposer des fibres minérales dont la composition est telle qu'elles se dégradent rapidement en contact d'un milieu physiologique.

La présente invention a notamment pour objet des fibres susceptibles d'être obtenues par les techniques traditionnelles de centrifugation externe.

Ces techniques sont utilisées pour fibrer des verres obtenus par fusion de matières premières telles que des basaltes ou des laitiers de haut fourneau. Certaines de ces techniques, dites encore de centrifugation libre, consistent à déverser un filet de verre fondu sur la bande périphérique d'une roue de centrifugation, tournant à grande vitesse autour d'un axe perpendiculaire à la direction du filet de verre. Sous l'effet de la force centrifuge, une partie du verre est transformée en fibres, le reste étant renvoyé vers une autre roue où le même phénomène se produit ; trois ou quatre roues peuvent être ainsi interposées sur le trajet du verre fondu.

Les buts de l'invention sont atteints en modifiant des compositions verrières connues utilisées dans les techniques de centrifugation libre. A partir de telles compositions, comprenant pour l'essentiel de la silice, de l'alumine, des oxydes alcalino-terreux, les inventeurs ont découvert que l'addition de pentoxyde de phosphore permet d'obtenir des verres qui, sous forme de fibres, se dégradent rapidement en milieu physiologique.

Les verres selon l'invention possèdent par ailleurs des propriétés qui, pour les principales d'entre elles, sont proches de celles des verres connus. C'est ainsi qu'ils peuvent être transformés en fibres en utilisant les roues de centrifugation classiques.

Les fibres minérales selon l'invention présentent une composition qui renferme les constituants ci-après, dans les proportions pondérales définies par les limites suivantes :

| | | | |
|----|-------------------------|----|--------|
| 30 | SiO_2 | 37 | à 58 % |
| | Al_2O_3 | 4 | à 14 % |
| | CaO | 7 | à 40 % |
| 35 | MgO | 4 | à 16 % |
| | P_2O_5 | 1 | à 10 % |
| | Fe_2O_3 | 0 | à 15 % |

40 la somme $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ demeurant supérieure à 25 %, ainsi que les oxydes Na_2O et K_2O dont la somme demeure inférieure à environ 7 %. La totalité du fer contenu dans la composition selon l'invention est exprimée sous forme d'oxyde ferrique.

Les compositions ainsi définies peuvent être élaborées à partir de constituants purs, mais sont généralement obtenues par fusion d'un mélange de matières premières vitrifiables apportant éventuellement d'autres oxydes tel que l'oxyde de titane et l'oxyde de manganèse, considérés dans le cadre de l'invention comme des impuretés. La teneur totale de ces impuretés demeure inférieure ou égale à environ 3 % en poids.

Pour pouvoir être utilisées dans les techniques de centrifugation externe, les compositions selon l'invention présentent avantageusement une viscosité adéquate à une température relativement basse. Ceci dépend en grande partie de la somme totale des oxydes SiO_2 et Al_2O_3 . Dans le cadre de l'invention, la somme de ces oxydes est généralement égale ou supérieure à environ 50 % en poids.

D'autre part, la production des fibres est conditionnée par la plus ou moins grande aptitude du verre à développer des cristaux dans sa masse. Ce phénomène, dit de dévitrification, est caractérisé par plusieurs températures : celle à laquelle la vitesse de croissance des cristaux est maximale et celle à laquelle cette vitesse de croissance devient nulle (liquidus).

Pour une large part, ce phénomène est plus ou moins accentué en fonction de la somme totale des oxydes alcalino-terreux. Dans le cadre de l'invention, cette somme demeure inférieure à environ 40 % en poids.

Pour assurer une bonne tenue des fibres à la chaleur, il est souhaitable que la somme $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$

demeure supérieur à environ 25 % en poids.

Le domaine des compositions préférées selon l'invention est délimité par les proportions pondérales suivantes:

| | | | | | |
|----|--------------------------------------|-----|---|----|---|
| 5 | SiO ₂ | 45 | à | 57 | % |
| | Al ₂ O ₃ | 3 | à | 6 | % |
| | CaO | 20 | à | 30 | % |
| | MgO | 6 | à | 16 | % |
| 10 | Fe ₂ O ₃ | 0,1 | à | 4 | % |
| | P ₂ O ₅ | 1 | à | 7 | % |
| | Na ₂ O + K ₂ O | 0,1 | à | 5 | % |
| 15 | impuretés | | ≤ | 3 | % |

Un autre domaine des compositions selon l'invention est défini par les proportions pondérales suivantes :

| | | | | | |
|----|--------------------------------------|-----|---|----|---|
| 20 | SiO ₂ | 39 | à | 50 | % |
| | Al ₂ O ₃ | 7 | à | 13 | % |
| | CaO | 20 | à | 30 | % |
| 25 | MgO | 6 | à | 16 | % |
| | Fe ₂ O ₃ | 0,1 | à | 4 | % |
| | P ₂ O ₅ | 3 | à | 9 | % |
| 30 | Na ₂ O + K ₂ O | 0,1 | à | 5 | % |
| | impuretés | | ≤ | 3 | % |

Les avantages de l'invention sont mis en évidence dans la description ci-après, illustrée de quelques exemples non limitatifs.

Les mesures du degré de décomposition en milieu physiologique ont été effectuées sur des fibres dont le diamètre est constant et égal à environ 10 micromètres.

Ces fibres sont plongées dans une solution qui simule un fluide extracellulaire et dont la composition est la suivante (exprimée en g/l) :

| | | |
|----|---|-------|
| 40 | MgCl ₂ · 6H ₂ O | 0,212 |
| | NaCl | 6,415 |
| | Na ₂ HPO ₄ | 0,148 |
| 45 | Na ₂ SO ₄ · 2H ₂ O | 0,179 |
| | CaCl ₂ · 4H ₂ O | 0,315 |
| | NaHCO ₃ | 2,703 |
| 50 | (Na ₂ tartrate) · 2H ₂ O | 0,180 |
| | (Na ₃ citrate) · 5,5H ₂ O | 0,186 |
| | Na lactate | 0,175 |
| 55 | Na pyruvate | 0,172 |
| | Glycine | 0,118 |

Les conditions expérimentales choisies pour déterminer le degré de décomposition des fibres de verre dans cette solution sont les suivantes : deux cents milligrammes de fibres sont placées entre deux disques perforés, séparés par une bague circulaire. Ces deux disques, d'un diamètre de 4,3 centimètres, sont recouverts d'un film en polycarbonate. Cet ensemble constitue une cellule de mesure à travers laquelle circule la solution dont le débit est réglé par une pompe péristaltique. Ce débit est de 40 millilitres par jour, la durée du test étant de 20 jours. La cellule et le flacon contenant la solution d'attaque sont maintenus à 37° C. Après avoir traversé la cellule, la solution d'attaque est recueillie dans des bouteilles pour être analysée ultérieurement.

Par analyse on mesure la quantité de silice passée en solution ; le poids de silice dissoute rapporté au poids de silice initialement présente dans la fibre donne un résultat en pourcent, qui est un bon indicateur de la capacité de la fibre testée à se dégrader en milieu physiologique.

Les compositions testées et les résultats obtenus sont exposés dans les tableaux n° 1 et 2 en annexe.

Dans le tableau 1 figurent des compositions illustrant l'invention et deux compositions connues servant de référence (verre n° 1 et 4).

La présence de pentoxyde de phosphore, dans les compositions selon l'invention, a toujours pour conséquence une augmentation de la quantité de silice dissoute dans la solution d'attaque des fibres obtenues à partir desdites compositions, comparativement aux fibres dont la composition ne renferme pratiquement pas de phosphore.

Le tableau 2 rassemble quelques résultats expérimentaux à l'appui de cette affirmation.

La comparaison entre les verres n° 1 et 3 d'une part, et les verres n° 4 et 6 d'autre part, montre que la diminution de l'alumine au profit de la silice a pour effet de favoriser la décomposition des fibres testées.

La comparaison entre les verres n° 2 et 3, ainsi qu'entre les verres n° 5 et 6, montre que dans des verres dont le degré de décomposition n'est pas négligeable, la substitution du pentoxyde de phosphore à la silice provoque une augmentation remarquable du degré de décomposition des fibres testées.

L'influence du pentoxyde de phosphore sur le degré de décomposition des fibres reste encore tout à fait appréciable dans un verre à forte teneur en alumine ainsi que le montre les verres n° 4 et 7.

Le phosphore est apporté dans le mélange vitrifiable sous forme, par exemple, de phosphate disodique ou de phosphate de calcium. Lorsque la quantité de phosphate introduite dans le mélange vitrifiable est relativement importante, sa fusion peut être parfois difficile. C'est la raison pour laquelle la teneur en pentoxyde de phosphore, dans les compositions demeure égale ou inférieure à environ 10 % en poids.

Les compositions selon l'invention, qui présentent à la fois des caractéristiques de viscosité et de dévitrification appropriées au procédé de fibrage par centrifugation externe, et, à l'état de fibres, une grande vitesse de décomposition en milieu physiologique, comprennent environ moins de 7 % en poids d'oxydes alcalins.

Les fibres minérales selon l'invention exposées dans le tableau n° 1 sont toutes résistantes à une température d'environ 700°C. Il a été trouvé que des échantillons cubiques de ces fibres (100 kg/m³) chauffés dans un four pendant 30 minutes présentent un affaissement inférieur à 10 % à 700°C.

Les verres selon l'invention peuvent être transformés en fibres à partir de dispositifs de centrifugation externe connus, comme ceux décrits par exemple dans les brevets US-A-2.663.051, EP-A-0.167.508 ou FR-A-2.609.708.

Les fibres ainsi obtenues permettent d'obtenir des produits fibreux d'excellente qualité aptes à de nombreuses applications. Ainsi, par exemple, les fibres selon l'invention sont avantageusement utilisées sous la forme de panneaux géométriquement bien définis, rigidifiés par un liant polymérisé, ou sous la forme de produits tubulaires destinés à isoler les canalisations. Les fibres selon l'invention peuvent être utilisées également sous forme de matelas cousus sur du carton ou du grillage métallique, sous forme de bourrelet, ou même en vrac par remplissage.

TABLEAU N° 1**Compositions en pourcentages pondéraux**

| | | | | | | | | | |
|----|----------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 5 | : Consti- | : Verre: | : Verre: | : Verre: | : Verre: | : Verre: | : Verre: | : Verre: | : Verre: |
| | : tuants | : n°1 | : n°2 | : n°3 | : n°4 | : n°5 | : n°6 | : n°7 | : n°8 |
| 10 | : SiO ₂ | : 47,1: | : 49,9: | : 56,4: | : 45,7: | : 49,7: | : 52,7: | : 39,7: | : 44,9: |
| | : Fe ₂ O ₃ | : 12,9: | : 12,9: | : 12,9: | : 2,1: | : 2,1: | : 2,1: | : 2,1: | : 10 |
| 15 | : Al ₂ O ₃ | : 13,8: | : 4,5: | : 4,5: | : 11,5: | : 4,5: | : 4,5: | : 11,5: | : 4,5: |
| | : CaO | : 10,3: | : 10,3: | : 10,3: | : 29,5: | : 29,5: | : 29,5: | : 29,5: | : 29,5: |
| 20 | : MgO | : 9,1: | : 9,1: | : 9,1: | : 7,4: | : 7,4: | : 7,4: | : 7,4: | : 7,4: |
| | : Na ₂ O | : 2,7: | : 2,7: | : 2,7: | : 1,4: | : 1,4: | : 1,4: | : 1,4: | : 1,4: |
| 25 | : K ₂ O | : 1,2: | : 1,2: | : 1,2: | : 1,3: | : 1,3: | : 1,3: | : 1,3: | : 1,3: |
| 30 | : P ₂ O ₅ | : 0,3: | : 6,5: | : 0,3: | : 0,1: | : 3 | : 0,2: | : 6 | : 3 |
| | : impuretés: | : 2,6: | : 2,9: | : 2,6: | : 1 | : 1,1: | : 0,9: | : 1,1: | : 0,7: |
| 35 | | | | | | | | | |

TABLEAU N° 2**Résistance chimique en milieu physiologique****Quantité de SiO₂ dissoute (en pourcent)**

| | | | | | | | | | |
|----|--------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--------|
| 40 | : temps | : Verre: | : Verre: | : Verre: | : Verre: | : Verre: | : Verre: | : Verre: | : Verr |
| 45 | : d'attaque: | : n°1 | : n°2 | : n°3 | : n°4 | : n°5 | : n°6 | : n°7 | : n°8 |
| | : 20 jours | : 0,7 | : 5,1 | : 2,5 | : 0,9 | : 11,4: | : 5,2 | : 2,6 | : 5,3 |
| 50 | | | | | | | | | |

55

Claims

1. Fibre minérale susceptible de se décomposer en présence d'un milieu physiologique, caractérisée en

ce qu'elle comprend, outre des impuretés dont la teneur pondérale globale est inférieure ou égale à environ 3 %, les constituants suivants selon les proportions pondérales suivantes:

| | | | |
|----|-------------------------|----|--|
| 5 | SiO_2 | 37 | à 58 % |
| | Al_2O_3 | 4 | à 14 % |
| | CaO | 7 | à 40 % |
| | MgO | 4 | à 16 % |
| 10 | P_2O_5 | 1 | à 10 % |
| | Fe_2O_3 | 0 | à 15 % (fer total exprimé sous cette forme) |

15

la somme $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ demeurant supérieure à 25 %, ainsi que les oxydes Na_2O et K_2O dont la somme des pourcentages reste inférieure à 7 %.

2. Fibre minérale selon la revendication 1, caractérisée en ce que la somme de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ est supérieure à environ 50 %.
3. Fibre minérale selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que la somme de $\text{CaO} + \text{MgO}$ demeure inférieure à environ 40 %.
4. Fibre minérale selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend :

| | | | |
|----|--|-----|--------|
| | SiO_2 | 45 | à 57 % |
| | Al_2O_3 | 3 | à 6 % |
| 30 | CaO | 20 | à 30 % |
| | MgO | 6 | à 16 % |
| | Fe_2O_3 | 0,1 | à 4 % |
| 35 | P_2O_5 | 1 | à 7 % |
| | $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ | 0,1 | à 5 % |

5. Fibre minérale selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend :

40

| | | | |
|----|-------------------------|----|--|
| | SiO_2 | 37 | à 58 % |
| | Al_2O_3 | 4 | à 14 % |
| 45 | CaO | 7 | à 40 % |
| | MgO | 4 | à 16 % |
| | P_2O_5 | 1 | à 10 % |
| 50 | Fe_2O_3 | 0 | à 15 % (fer total exprimé sous cette forme) |

6. Produit destiné à l'isolation thermique et/ou acoustique et constitué au moins en partie de fibres minérales, caractérisé en ce que lesdites fibres présentent une composition chimique telle que définie par l'une quelconque des revendications précédentes.

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 91 40 1394

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | | |
|--|---|---|--|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | Revendication concernée | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 8) |
| X | EP-A-247817 (PFIZER INC) " revendications 8-10 " | 1-3, 6 | C03C13/06 C03C3/087 C03C3/097 |
| A | EP-A-9418 (OY PARTEK AB) " revendication 1 " | 1-3, 6 | |
| A | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 92, no. 8, juin 1980 Columbus, Ohio, USA page 259; colonne de gauche; ref. no. 202476V & FI-A-56820 (PARAISTEN KALKKI OY ET AL) 31.12.1979 " abrégé " | 1-3, 6 | |
| A | DERVENT PUBLICATIONS, LTD., LONDON, GB; DATABASE WPIL, ACCESSION No. 83-58282K, DW8324; & SU-A-947112 (HEAT INSUL ACOUSTIC) 30.07.1982 " le document entier " | 1-3, 6 | |
| A | DERVENT PUBLICATIONS, LTD., LONDON, GB; DATABASE MPI, ACCESSION No. 77-41204Y, DW7723; & SU-A-525634 (GRUZNISTROM COMBIN) 26.10.1976 " le document entier " | 1 | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 8) |
| D,A | US-A-2663051 (B.A. GRAYBEAL) " le document en entier " | 1-6 | C03C |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications | | | |
| Lieu de la recherche BERLIN | | Date d'établissement de la recherche 13 SEPTEMBRE 1991 | Examineur KUEHNE H.C. |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES | | I : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande I : cité pour d'autres raisons A : membre de la même famille, document correspondant | |
| X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non écrite P : document intermédiaire | | | |

EPO FORM 150 (01/89) (P0402)